

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 831 478**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **01 13776**
⑤① Int Cl⁷ : **B 29 B 9/10**, B 29 C 47/36, 47/76, C 08 J 3/18, C 08 K
5/053, C 08 L 29/04, B 29 B 7/88 // B 29 K 29:00, 305:00,
309:00

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 25.10.01.
③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.05.03 Bulletin 03/18.
⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*
⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *MULTIBASE Société par actions sim-
plifiée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : BERRUYER YANNICK.

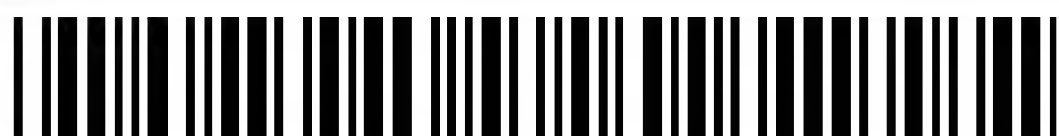
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : IXAS CONSEIL.

⑤④ **PROCEDE DE PRODUCTION D'UNE COMPOSITION THERMOPLASTIQUE A BASE D'ALCOOL
POLYVINYLIQUE EXEMPTÉ D'INFONDUS ET DE DEGRADATION.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de production par
malaxage-fusion-extrusion d'une composition thermoplasti-
que à base d'au moins un alcool polyvinylique, comprenant
également au moins un agent plastifiant dudit alcool polyvi-
nylique, qui se caractérise par l'absorption complète à cœur
de l'agent plastifiant par des cristaux d'alcool polyvinylique
avant d'effectuer la fusion et l'extrusion.
Selon le procédé, la composition obtenue est exempte
de dégradation physico-chimique du polymère par choc
thermique se manifestant par une coloration jaune et égale-
ment d'infondus.
Ce procédé permet l'obtention de gels, de granulés ou
d'articles réalisés à partir des granulés d'excellente qualité.

FR 2 831 478 - A1



PROCEDE DE PRODUCTION D'UNE COMPOSITION THERMOPLASTIQUE A
BASE D'ALCOOL POLYVINYLIQUE EXEMPTÉ D'INFONDUS ET DE
DEGRADATION.

5 Domaine de l'invention

L'invention concerne un procédé de production d'une composition thermoplastique à base d'alcool polyvinylique qui soit homogène et exempte de dégradation se manifestant
10 par une coloration jaunâtre.

L'invention concerne plus particulièrement un procédé de production par extrusion d'une composition thermoplastique à base d'alcool polyvinylique contenant au moins un agent
15 plastifiant, la composition obtenue étant homogène, c'est-à-dire exempte de cristaux d'alcool polyvinylique infondus et ne subissant aucune dégradation lors de l'extrusion, une telle dégradation se manifestant par l'apparition d'une coloration jaunâtre.

20

L'invention concerne très particulièrement un procédé de production par extrusion d'une composition thermoplastique se présentant sous la forme de gels ou de granulés, ces produits d'extrusion étant exempts d'infondus et de
25 dégradation qui se manifesterait par une coloration jaunâtre desdits produits d'extrusion.

L'invention concerne enfin un procédé de production par extrusion d'une composition thermoplastique d'alcool
30 polyvinylique sous forme de gels ou de granulés, exempte d'infondus et de coloration jaunâtre, les produits d'extrusion étant destinés à être, par la suite, utilisés comme matière première dans la réalisation de produits finis ou articles par l'un ou l'autre des procédés de
35 transformation connus tels que par exemple extrusion, extrusion-soufflage, injection, moulage, calandrage, slush-moulding ou autres, les articles finis étant exempts

de défauts tels que des infondus et/ou démunis de coloration jaunâtre, signe habituel d'une dégradation plus ou moins prononcée de la matière polymère constitutive.

5 Etat de la technique

L'alcool polyvinylique résulte de l'hydrolyse de l'acétate de polyvinyle en solution alcoolique en présence d'un catalyseur d'hydrolyse acide ou basique. L'alcool
10 polyvinylique ainsi obtenu se présente sous la forme de cristaux blancs dont le taux d'hydrolyse mesuré par le nombre de groupes acétate remplacé par le groupe hydroxyle -OH peut varier d'environ 100 % en moles à 60 % en moles.

15 Les propriétés et caractéristiques diverses des alcools polyvinyliques résultant de la réaction catalytique d'hydrolyse dépendent non seulement du taux d'hydrolyse mais aussi de leur degré de polymérisation qui est lui-même dépendant du degré de polymérisation de l'acétate de
20 polyvinyle.

Les alcools polyvinyliques offrent des propriétés remarquables et intéressantes que sont leur biodégradabilité, leur qualité relative de transparence,
25 leur caractère hydrosoluble, leur activité « barrière » aux gaz, aux radiations ultraviolettes, leur bonne tenue aux hydrocarbures, aux huiles et à d'autres matières encore. De telles qualités rendent les alcools polyvinyliques très attractifs dans des domaines
30 d'utilisation très divers.

De nombreuses applications sont connues pour les alcools polyvinyliques. Par exemple, un domaine d'application particulier concerne l'emballage à travers les films, le
35 flaconnage et autres conteneurs, tous ces objets étant

réalisés par les méthodes développées par la plasturgie. Toutefois, l'utilisation des alcools polyvinyliques se heurte encore actuellement à deux difficultés majeures que sont la présence de cristaux d'alcool polyvinylique infondus dans la masse fondue des polymères lors de la réalisation d'articles au moyen de ces polymères et une tendance marquée à une évolution de leur coloration sous l'effet des conditions thermiques et mécaniques qui leur sont appliquées pour les placer dans un état fondu propre à leur utilisation, cette coloration passant d'un état d'origine opalescent à un autre état plus ou moins jaunâtre après extrusion.

En fait, il est patent que les deux difficultés ainsi évoquées sont en étroite dépendance l'une de l'autre, car la température de fusion des alcools polyvinyliques est très proche de leur température de décomposition, à l'origine de l'évolution de leur coloration par dégradation thermique : cette faible différence entre les températures de fusion et de décomposition rend particulièrement difficile l'exploitation industrielle de ces polymères.

Il est vrai que, en pratique, lors de la fusion des cristaux d'alcool polyvinylique, par exemple au cours d'une extrusion, la température de la matière polymère fondue peut atteindre un niveau thermique de l'ordre de 230°C qui peut être dépassé et atteindre 250°C, niveau thermique qui paraît nécessaire pour fondre les derniers cristaux au cœur de la matière et pour que cette matière fondue soit homogène, c'est-à-dire exempte d'infondus. Or la matière polymère fondue peut-être le siège - au cours de cette fusion/extrusion malaxante - de chocs thermiques ponctuels importants pouvant dépasser le seuil de la température maximale précédemment évoquée, par le fait que

ladite matière polymère est également soumise à des effets locaux d'échauffement résultant des efforts mécaniques de cisaillement qu'elle subit lors du malaxage et de l'extrusion.

5

Dès lors, l'alcool polyvinylique ponctuellement surchauffé subit une décomposition de ses chaînes dont les manifestations apparentes sont une libération des groupes hydroxyles, la scission de ses molécules, la production de
10 sous produits de décomposition, l'apparition d'une coloration jaunâtre de la matière, une évolution de ses caractéristiques physico-chimiques et une chute des propriétés mécaniques des articles réalisés à partir d'alcools polyvinyliques ainsi mis en œuvre.

15

C'est pourquoi, il apparaît évident que l'élimination des « infondus » par élévation de la température pour l'obtention d'alcool polyvinylique homogène à l'état fondu ne peut pas se faire par ce moyen car il conduit à une
20 dégradation de ses chaînes, et dès lors, à une variation de ses caractéristiques physico-chimiques, en particulier mécaniques et à l'apparition d'une coloration jaunâtre significative qui rend cette matière polymère inutilisable pour la réalisation d'articles.

25

Ainsi s'impose l'exigence de la recherche d'un compromis entre un minimum de cristaux infondus dans la masse de polymères fondus et la plus faible évolution possible de la couleur vers le jaune provoqué par la dégradation
30 thermique de la matière, ce compromis étant à rechercher au niveau de la température à pratiquer lors de la fusion et de l'extrusion de l'alcool polyvinylique.

De nombreuses publications attestent de la recherche de ce
35 compromis à travers l'importance des travaux conduits pour

résoudre simultanément les deux difficultés précédemment évoquées et rencontrées lors de l'exploitation des alcools polyvinyliques que sont :

- 5 - la présence de cristaux infondus dans la masse de polymères d'alcool polyvinylique après leur fusion-malaxage,
- 10 - l'effet des chocs thermiques imposés aux polymères d'alcools polyvinyliques au cours de l'opération de fusion-malaxage conduisant à une matière extrudée de couleur jaunâtre manifestant une amorce de dégradation des chaînes moléculaires.
- 15 Plusieurs voies ont été explorées, portant sur la recherche de compositions susceptibles de résister à des chocs thermiques et/ou portant sur des procédés de mises en œuvre de ces compositions.
- 20 Selon une première voie de recherche, pour favoriser la fusion complète des cristaux d'alcool polyvinylique et obtenir par fusion-malaxage une masse polymère fondue exempte d'infondus, des compositions à base d'alcool polyvinylique et leur mode de préparation ont été
- 25 particulièrement travaillés, de même que les procédés d'extrusion de ces compositions.

Il a, par exemple, été proposé :

- 30 • Une composition améliorée à base d'alcool polyvinylique (US 3,997,489) consistant en un mélange comprenant de l'alcool polyvinylique, éventuellement un agent plastifiant qui est, par exemple, un alcool polyhydrique et comprenant également pour favoriser la
- 35 fusion des cristaux de polymères une cire de bas poids

moléculaire, cette cire étant par exemple un acide gras et un homo ou copolymère à base d'éthylène de poids moléculaire plus élevé. Cette composition améliorée est préparée par mélange des divers constituants puis
5 extrudée à une température comprise entre 240°C et 250°C, c'est à dire une température trop élevée pour ne pas être à l'origine d'un risque de dégradation de la composition : la présence d'une cire et éventuellement du plastifiant ne crée pas une
10 protection efficace de la composition contre les chocs thermiques.

- Une autre composition améliorée destinée à la réalisation de films à base d'alcool polyvinylique
15 (US 4,119,604) comporte : (i) un mélange d'alcools polyvinyliques de bas poids moléculaires et de poids moléculaires moyens contenant des groupes acyles, éventuellement un copolymère d'alcool vinylique et d'un ester éthylémique insaturé et (ii), un plastifiant qui
20 est un polyéthylèneglycol pour favoriser la fusion des cristaux de polymère. Cette composition est préparée par mélange à sec de divers constituants solides, le plastifiant étant introduit sous forme d'une solution aqueuse par pulvérisation dans le mélange pulvérulent
25 (i), puis ce mélange est extrudé à l'état fondu à température se situant entre 200°C et 250°C. Mais ce niveau de température est également trop élevé pour que la composition ne subisse pas une amorce de dégradation et la présence d'un plastifiant et d'eau de
30 pulvérisation dans la composition ne constitue pas dans ce cas un facteur diminuant le risque de dégradation thermique.

- Une autre composition destinée à la réalisation, par
35 exemple, de films utilisés dans le domaine de

l'alimentaire (US 4,675,087) consiste essentiellement en un mélange :

- 5 a) d'un alcool polyvinylique homo polymère ou un mélange d'alcools polyvinyliques homo polymères et de copolymères d'alcool polyvinylique et de polyoléfines en C₂ à C₄ et
- 10 b) d'un plastifiant organique pour favoriser la fusion des cristaux de polymère, exempt d'hydroxyde et insoluble dans l'eau. Avant l'extrusion, un séchage du mélange à extruder est réalisé afin d'éliminer toute trace d'eau dudit mélange qui doit être
- 15 extrudé « sec », puis l'extrusion est conduite à une température comprise entre 210°C et 250°C , trop élevée pour ne pas être à l'origine d'une dégradation de la matière et la présence d'un plastifiant et l'élimination complète de l'eau de
- 20 la composition n'empêchent pas le phénomène de dégradation d'apparaître.
- Une autre composition améliorée à base d'alcool polyvinylique (US 4,469,837) est proposée pour la production d'articles tels que des films. Cette
- 25 composition consiste en un mélange sec de l'alcool polyvinylique qui contient originellement de l'humidité absorbée avec un ou plusieurs monomères d'alcools polyhydroxydes à l'état solide qui disposent d'un point de fusion compris entre 160°C et 230°C. Ce mélange est
- 30 fondu et extrudé à des températures comprises entre 180°C et 240°C selon le taux d'hydrolyse et la viscosité de l'alcool polyvinylique mis en œuvre et selon le pourcentage d'alcools poly hydroxydes introduits dans le mélange. Mais cette composition en
- 35 particulier n'élimine pas le phénomène de coloration

jaunâtre qui résulte d'une dégradation thermique des polymères.

Ainsi, bien que toutes les compositions précédemment
5 évoquées aient été particulièrement étudiées pour
favoriser la fusion des cristaux d'alcool polyvinylique et
éliminer les infondus, les conditions de températures
élevées pratiquées lors de leur extrusion provoquent une
amorce de décomposition des chaînes macromoléculaires de
10 ces polymères qui se manifeste par une évolution de leurs
caractéristiques physico-chimiques et potentiellement par
une diminution de leurs propriétés mécaniques et
l'apparition d'une coloration marquée en jaune, qui est la
manifestation la plus immédiatement apparente de la
15 dégradation thermique. C'est pourquoi il n'est pas
possible de travailler par extrusion une composition à
base d'alcool polyvinylique à des températures aussi
élevées pour éliminer les cristaux d'alcool polyvinylique
infondus.

20

Devant des manifestations aussi marquées de dégradation
des alcools polyvinyliques, néfastes, dès lors, pour un
développement industriel de ces polymères, d'autres voies
techniques ont été explorées, essayant de maîtriser les
25 effets perturbant constatés et d'apporter des
améliorations aux compositions à base d'alcools
polyvinyliques, aux modes de préparation des mélanges à
extruder et aux conditions d'extrusion de ces compositions
formées des mélanges ainsi préparés.

30

L'exploration de ces autres voies techniques vise à
l'élimination des effets néfastes constatés, c'est à dire
vise dès lors à obtenir la fusion complète des
compositions à base d'alcools polyvinyliques lors
35 d'opérations de malaxage, fusion, extrusion auxquelles

lesdites compositions sont assujetties, sans qu'il y ait manifestations de dégradations desdites compositions.

Ces autres voies techniques visent en conséquence
5 l'homogénéité des compositions extrudées à base d'alcool
polyvinylique et plus clairement dit, visent la fusion
complète de ces compositions polymères de telle sorte
qu'elles soient exemptes d'infondus dans leur masse sans
toutefois subir des dommages par dégradation thermique se
10 manifestant par un effet de coloration jaunâtre plus ou
moins prononcé.

Pour obtenir cette fusion complète des cristaux d'alcools
polyvinyliques, d'autres moyens que ceux précédemment
15 évoqués ont été explorés dont quelques cas sont cités à
titre illustratif.

- Une composition (US 4,206,101) à base d'alcool
polyvinylique est évoquée, comprenant aussi un agent
20 plastifiant qui est du polyéthylène glycol ayant un
poids moléculaire compris entre 325 et 550. Diverses
méthodes sont décrites pour la préparation et la mise
en oeuvre de cette composition. Par exemple, l'une des
méthodes consiste à pulvériser l'agent plastifiant tel
25 quel ou en solution aqueuse sur l'alcool polyvinylique
et à extruder fondue ladite composition telle que
préparée. Une autre méthode consiste à introduire en
tête d'une extrudeuse un mélange pulvérulent composé
d'alcool polyvinylique et d'un agent glissant, par la
30 trémie d'alimentation de l'extrudeuse, puis, alors que
la fusion de ce mélange est réalisée, à injecter
l'agent plastifiant dans la première section de
l'extrudeuse au sein du mélange fondu formé desdits
alcools polyvinyliques et agent glissant, enfin à
35 extruder la composition résultant du mélange en

extrudeuse à une température de l'ordre de 210°C, température plus basse que celles précédemment évoquées.

- 5 • Une autre composition à base d'alcool polyvinylique est également proposée (US 5,137,969) qui se compose d'un alcool polyvinylique, d'un plastifiant pour en améliorer les caractéristiques de coulabilité, ce plastifiant étant par exemple du polyéthylène glycol, 10 d'un agent dispersant pour faciliter le mélange des composants et/ou d'un acide tel que l'acide phosphorique susceptible d'agir sur la stabilité thermique de l'alcool polyvinylique. Selon la description qui en est faite, la composition peut être 15 préparée dans une chambre de prémélange par introduction de l'alcool polyvinylique et de l'agent dispersant, le plastifiant et l'acide phosphorique étant introduits en mélange sous la forme d'une pulvérisation. Dans ce cas, la température de la 20 composition en préparation dans la chambre de mélange est tenue à un niveau inférieur à 105°C et préférentiellement d'au plus 95°C.

L'extrusion de la composition ainsi préparée se fait alors 25 en extrudeuse à une température adéquate, plus faible que celles pratiquées dans les procédés précités, comprise entre 150°C et 230°C selon les zones considérées de l'extrudeuse, pour éviter ou limiter les phénomènes de dégradation de l'alcool polyvinylique.

- 30 Toutefois, selon une variante, pendant que l'alcool polyvinylique est introduit en tête de l'extrudeuse par la trémie d'alimentation, le mélange liquide constitué par le plastifiant (glycérol), l'acide d'origine minérale ($H_3 PO_4$) et l'agent dispersant (mono oléate de glycérol) 35 est injecté dans l'extrudeuse à une distance d'environ 3

diamètres en aval de la zone d'introduction de l'alcool polyvinylique. De cette manière, les trois additifs ci-dessus évoqués sont introduits dans l'alcool polyvinylique, puis le mélange ainsi obtenu est très
5 rapidement soumis à fusion et extrudé à une température comprise entre 150°C et 230°C pour éviter, comme dans le cas de préparation de la composition en chambre de prémélange, un contact prolongé à une température élevée.

10 Mais que soit pratiquée la préparation de la composition :

- dans une chambre de prémélange, suivie de l'introduction du mélange dans une extrudeuse et son extrusion,

15

- ou bien, selon la variante, dans une extrudeuse par mélange de l'alcool polyvinylique introduit en tête de l'extrudeuse, avec des adjuvants liquides injectés en mélange à une distance au plus de 3
20 diamètres de la zone d'alimentation en alcool polyvinylique,

la composition extrudée présente toujours au moins l'un des deux défauts majeurs précédemment évoqués que sont la
25 présence de cristaux d'alcool polyvinylique infondus dans la masse et/ou une évolution de la couleur de ladite composition extrudée vers le jaune plus ou moins soutenu, évolution de coloration manifestant une amorce de dégradation non maîtrisée de l'alcool polyvinylique
30 résultant d'une température d'extrusion encore trop élevée ou bien d'un mode de préparation de la composition non reproductible parce que de conduite trop délicate.

- Enfin, une autre composition à base d'alcool
35 polyvinylique a été proposée (WO 97/22 658) ainsi

qu'une méthode de préparation de la composition et sa mise en œuvre en extrudeuse :

- 5 - la composition proposée est formée d'alcool polyvinylique, d'un agent plastifiant à raison de 5 % à 25 % en poids par rapport à l'alcool polyvinylique et d'eau ajoutée en excès dans une quantité déterminée dans le but d'empêcher la décomposition thermique et donc l'apparition d'un jaunissement de l'alcool polyvinylique par départ de molécules d'eau dès lors que ladite composition atteint la température d'au moins 150°C. En d'autres termes, il est escompté que la présence d'eau ajoutée dans la composition à base d'alcool polyvinylique protège l'alcool polyvinylique d'une décomposition thermique par perte de molécules d'eau en intervenant massivement sur l'équilibre de la réaction de décomposition par la présence d'un excès d'eau.
- 10
- 15
- 20 - Le procédé mis en œuvre pour la préparation de ladite composition et son extrusion, pour produire des granulés par exemple, consiste :
- 25 a) dans une première étape, à mélanger les différents constituants de la composition dans une extrudeuse, c'est à dire l'alcool polyvinylique, les agents plastifiants et de l'eau en excès, en soumettant ces constituants à une énergie mécanique de cisaillement et une énergie calorifique en appliquant un profil de température progressif entre la zone d'alimentation à 140°C et la zone de récupération de la composition homogénéisée à 230°C, l'énergie totale fournie à la
- 30
- 35

composition étant comprise entre 0,2 et 1,4 KWH/Kg et

5 b) dans une deuxième étape, à éliminer l'eau présente, c'est à dire et en particulier l'eau ajoutée en excès de telle sorte que le taux d'humidité présent soit inférieur à 0,1 % (méthode Karl Fischer à 200°C).

10 Toutefois, les granulés et/ou articles réalisés selon les méthodes de la plasturgie, en particulier par extrusion, ne sont pas totalement homogènes et se révèlent contenir encore un certain taux de cristaux d'alcool polyvinylique infondus, certes de tailles faibles. Mais ces mêmes
15 granulés et/ou articles dévoilent une certaine propension aléatoire à la dégradation de leur composition qui se manifeste par l'apparition d'une couleur jaunâtre dans la masse qui est difficilement maîtrisable d'un lot à l'autre d'alcool polyvinylique mis en œuvre : les compositions à
20 base d'alcool polyvinylique marquées par une amorce de dégradation deviennent alors inutilisables, non seulement en raison des pertes de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques, mais également en raison de l'évolution non maîtrisée de la couleur jaunâtre de lot de production à
25 l'autre.

Objets de l'invention

- Un premier objet de l'invention est de créer un procédé
30 permettant de produire sous forme de gels ou de granulés thermoplastiques, des compositions à base d'alcool polyvinylique dont l'intégrité des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques soit assurée.

- Un autre objet de l'invention est de créer un procédé permettant de produire des compositions thermoplastiques à base d'alcools polyvinyliques sous forme de gels ou de granulés sur lesquels les effets thermiques sont maîtrisés et leurs niveaux de températures les plus élevés maintenus à des seuils inférieurs à ceux antérieurement pratiqués.
5
- Un autre objet de l'invention est de créer un procédé permettant de produire des compositions thermoplastiques à base d'alcools polyvinyliques contenant également au moins un plastifiant compatible avec lesdits polymères pour en améliorer la coulabilité et diminuer fortement les phénomènes de cisaillement mécanique par une mise en œuvre mécanique et thermique particulière.
10
15
- Un autre objet de l'invention est de créer un procédé absolument reproductible, c'est à dire non aléatoire dans le temps, permettant de produire des gels ou des granulés thermoplastiques à base d'alcool polyvinylique, tout en étant exempt des défauts d'infondus et de coloration en jaune.
20
- Un autre objet de l'invention est de créer un procédé permettant de produire des gels ou des granulés thermoplastiques à base d'alcool polyvinylique qui puissent être transformés en articles finis par l'un ou l'autre des procédés de la plasturgie, en particulier dans le domaine de l'emballage, sans que se manifestent des défauts d'infondus et/ou d'apparition de coloration au cours de la transformation des granulés.
25
30

Sommaire de l'invention

- Les divers objets précédemment énoncés assignés à l'invention peuvent être atteints grâce au procédé de production d'une composition thermoplastique à base d'alcool polyvinylique qui élimine les inconvénients remarqués lors de l'examen de l'état de la technique et apporte, de plus, de substantielles améliorations aux moyens antérieurement décrits, qui permet d'obtenir une composition thermoplastique qui, après extrusion, est exempte d'infondus et de tout phénomène de dégradation physico-chimique se manifestant habituellement par un jaunissement de l'article réalisé.
- 15 Selon l'invention, le procédé de production par malaxage - fusion - extrusion d'une composition thermoplastique à base d'au moins un alcool polyvinylique exempte d'infondus et de dégradation physico-chimique dudit alcool polyvinylique se manifestant par un jaunissement, composition comprenant également au moins un agent plastifiant dudit alcool polyvinylique et éventuellement d'autres agents, procédé qui comporte des zones d'actions consistant en :
- 25 - l'introduction de(s) l'alcool(s) polyvinylique(s) cristallin(s) et de(s) l'agent(s) plastifiant(s), en une zone d'alimentation pour y être mélangés sous agitation, le mélange étant porté à une température inférieure à la température de fusion dudit mélange,
- 30 - la fusion sous une température appropriée dans une zone de fusion du mélange chaud provenant de la zone d'alimentation et de mélange sous agitation,

- le dégazage du mélange fondu provenant de la zone de fusion dans une zone de dégazage pour en éliminer tous les composés volatiles résultant de la fusion du mélange,

5

- la compression dans une zone de compression du mélange fondu dégazé et son extrusion à une température appropriée,

10 se caractérise en ce que, entre la zone d'introduction et de mélange des composants et la zone de fusion du mélange des composants, on crée une zone d'absorption totale de l'agent plastifiant par les cristaux d'alcool polyvinylique jusqu'au cœur desdits cristaux, l'absorption
15 se faisant sous une action mécanique douce de brassage et sous une température faible et contrôlée telle que la fusion des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé à cœur l'agent plastifiant ne se produise pas.

20 L'invention concerne également les compositions thermoplastiques à base d'alcool polyvinylique contenant au plus 90 % en poids d'agent(s) plastifiant(s) issu(s) du procédé selon l'invention se caractérisant par une totale homogénéité, c'est à dire en pratique, par une quasi
25 absence d'infondus et par un taux de dégradation des chaînes macromoléculaires d'alcool polyvinylique extrêmement faible, de telle sorte que lesdites compositions se manifestent par une quasi absence d'infondus et par la conservation d'une couleur
30 opalescente après extrusion, pratiquement identique à celle des cristaux d'alcool polyvinylique mis en œuvre dans lesdites compositions.

La détermination de la conservation de la couleur
35 opalescente de la composition après extrusion peut se

faire par les méthodes de colorimétrie connues de l'homme de l'art. Cette détermination peut en particulier se faire à partir de films-échantillons destinés à être soumis à expertise par colorimétrie par la mesure en valeur absolue du paramètre b^* dans le système du classement des couleurs selon la technique CIELAB et l'échelle qui en découle, comportant les paramètres a^* , b^* et l^* , selon laquelle le paramètre b^* doit être inférieur à 10 pour exprimer la blancheur de la composition.

10

Description détaillée de l'invention

S'il est bien connu, comme l'état de la technique le confirme, que dans une composition à base d'alcool polyvinylique, la présence d'un agent plastifiant a pour raison d'être de rechercher un abaissement de la température de fusion du mélange par rapport à la température de fusion de l'alcool polyvinylique seul :

20 - pour limiter l'importance de chocs thermiques à l'origine de la dégradation dudit alcool polyvinylique et essayer de maîtriser et gérer l'apparition du jaunissement,

25 - pour diminuer voire éliminer la présence des cristaux d'alcool polyvinylique infondus dans le mélange extrudé,

il apparaît que dans l'état de la technique le mode de réalisation du mélange formé de l'alcool polyvinylique et de l'agent plastifiant est mal maîtrisé et que les conditions de ce mode de réalisation du mélange sont déterminantes pour l'obtention d'une composition à base d'alcool polyvinylique à la fois homogène, c'est à dire exempte d'infondus, et non dégradée thermiquement, c'est à

30

35

dire dont les propriétés initiales physico-chimiques sont protégées et conservées au cours de la formation par extrusion des produits d'extrusion ou au cours de la réalisation d'articles finis par utilisation desdits
5 produits d'extrusion.

Il est vrai, dans l'état de la technique, que l'agent plastifiant est mis en œuvre dans les compositions à base d'alcool polyvinylique pour en abaisser le point de fusion
10 et, dès lors, le différencier fortement de sa température de décomposition généralement très proche du point de fusion et de soustraire ainsi l'alcool polyvinylique à une dégradation certaine par choc thermique.

15 Mais il est vrai également, dans ce même état de la technique, que les améliorations recherchées qui concernent à la fois l'élimination des infondus et/ou l'absence de coloration après extrusion de la composition, ne sont pas pleinement atteintes à travers les moyens
20 décrits dans l'état de la technique et que, dès lors, il faut en rechercher les causes pour éliminer ces défauts principaux.

Or, conformément à cet état de la technique, les
25 compositions à base d'alcool polyvinylique contenant également au moins un autre composant qui est un plastifiant dudit polymère, sont préparées généralement sous fort cisaillement et sous un profil de températures trop élevées, par mélange des divers composants
30 préalablement à la fusion ou simultanément à la fusion de l'alcool polyvinylique :

- en pré-mélangeur dynamique indépendant des moyens de fusion et d'extrusion, la fusion et l'extrusion

dudit mélange obtenu s'effectuant immédiatement après sa formation,

- ou directement en extrudeuse, là où s'effectue en continu et successivement le mélange des composants, le polymère pouvant être à l'état fondu, suivi de son extrusion.

Dans le cas où, selon l'état de la technique, cette préparation du mélange se fait dans un pré-mélangeur dynamique indépendant des moyens de fusion et d'extrusion, le plastifiant peut être introduit dans les cristaux d'alcool polyvinylique sous une forme diluée dans un milieu liquide approprié, ou non diluée, par un moyen tel que par exemple en introduction simultanée avec les cristaux, ou par une pulvérisation sur lesdits cristaux, le mélange obtenu étant soumis à une action mécanique de brassage à caractère cisailant et à un chauffage portant le mélange à des températures souvent trop élevées, c'est à dire atteignant des niveaux provoquant au moins une amorce de fusion du mélange formé par les cristaux d'alcool polyvinylique et du plastifiant.

Dans le cas où, selon l'état de la technique, cette préparation du mélange s'effectue directement dans une extrudeuse l'introduction des composants peut se faire :

- simultanément par la trémie d'alimentation, le mélange s'effectuant dans la première zone suivi d'une fusion rapide à haute température dans la zone suivante,
- ou séparément, et dans ce dernier cas, les cristaux d'alcool polyvinylique étant introduits dans l'extrudeuse par la trémie d'alimentation et le

plastifiant étant introduit dans l'extrudeuse par injection directe au sein de l'alcool polyvinylique en cours de malaxage qui est placé dans un état proche de la fusion ou totalement fondu. Puis la fusion complète du mélange est conduite et achevée rapidement sous malaxage cisailant après l'injection du plastifiant dans le polymère. L'injection du plastifiant s'effectue, par exemple, à une distance d'au plus 3 D (D étant le diamètre de la vis) de l'extrémité amont de l'extrudeuse.

Or, selon l'invention, et à l'opposé de ce qui est mentionné dans l'état de la technique, il est apparu possible de parvenir à des compositions à base d'alcool polyvinylique très homogènes et non dégradées, extrudées par mise en œuvre de moyens classiques de fusion-extrusion, la fusion de la composition pouvant se faire dans un intervalle de températures pouvant se situer entre une valeur un peu inférieure et une valeur un peu supérieure à la température de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé à cœur l'agent plastifiant, et, pour autant, sans qu'il y ait dégradation par décomposition, à condition que :

- les cristaux d'alcool polyvinylique absorbent totalement, et ce, à cœur, au moins un agent plastifiant desdits polymères,
- cette absorption se fasse sous une température faible et contrôlée telle qu'il n'y ait pas amorce de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé à cœur l'agent plastifiant.

La température du mélange d'alcool polyvinylique et du plastifiant, pour que se produise une absorption à cœur du

plastifiant par les cristaux d'alcool polyvinylique, doit être inférieure d'au moins 10°C à la température de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé à cœur l'agent plastifiant appelé par la suite alcool polyvinylique plastifié.

Pour ce faire, la zone d'absorption selon l'invention créée entre la zone d'alimentation en alcool polyvinylique et en plastifiant dudit polymère d'une part, zone où ils sont mélangés, et la zone de fusion du mélange d'autre part, constitue une zone de travail dans laquelle s'effectue l'absorption complète de l'agent plastifiant jusqu'à cœur des cristaux d'alcool polyvinylique.

Cette zone d'absorption est :

- munie de moyens mécaniques qui favorisent le mélange intime des composants et le transfert du mélange, mais qui ne développent aucun phénomène de cisaillement à l'origine de chocs thermiques importants et à l'origine de la dégradation de l'alcool polyvinylique,
- pourvue de moyens de chauffage et de régulation thermique de telle sorte qu'il n'y ait pas fusion ou amorce de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés, la température étant inférieure d'au moins 10°C et préférentiellement d'au moins 20°C à la température de fusion desdits cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés, et telle que le temps de séjour du mélange y soit suffisant pour que les cristaux d'alcool polyvinylique soient bien imprégnés à cœur par le plastifiant, que ledit plastifiant soit complètement absorbé par la masse d'alcool

polyvinylique, et ce, jusqu'à cœur des cristaux, et que le mélange obtenu constitue une masse absolument homogène.

5 Ainsi, selon l'invention, la zone dite d'absorption :

- 10 - dans le cas où elle est une zone de prémélange indépendante d'une extrudeuse, doit permettre au mélange un temps de séjour suffisant sous un malaxage peu cisailant et sous une température contrôlée inférieure à la température de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés, c'est à dire ayant absorbé à cœur l'agent plastifiant ;
- 15 - dans le cas où elle est une zone incorporée dans un malaxeur continu de type extrudeuse, a une longueur déterminée pour donner un temps de séjour suffisant au mélange formé et pour permettre aux cristaux d'alcool polyvinylique d'absorber jusqu'à cœur
20 ledit agent plastifiant, et ce, sous un malaxage préférentiellement de faible cisaillement et sous une température contrôlée et réglée, inférieure à la température de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés. Cette zone peut avoir une
25 longueur comprise entre 10 % à 70 % de la longueur totale de la vis de l'extrudeuse. La longueur totale de la vis de l'extrudeuse est constituée par sa partie active, c'est à dire que cette longueur exclue toute la partie permettant l'accouplement et
30 l'entraînement mécanique de ladite vis.

Selon l'invention, dans le cas d'un malaxeur de type extrudeuse, l'origine de la zone d'absorption du plastifiant au cœur des cristaux d'alcool polyvinylique se
35 situe à une distance exprimée en % par rapport à la

longueur totale de la vis, préférentiellement comprise entre 8 % et 25 % de l'extrémité amont de la vis dudit malaxeur.

5 Dès lors, et selon l'invention, l'agent plastifiant de l'alcool polyvinylique peut être introduit :

10 - Dans le malaxeur de type pré-mélangeur simultanément avec l'alcool polyvinylique ou bien préférentiellement séparément après que l'alcool polyvinylique ait été porté à un niveau de température favorable, inférieur d'au moins 10°C et préférentiellement d'au moins 20°C à la température de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique
15 plastifiés a cœur.

- Dans le malaxeur de type extrudeuse à une distance de l'extrémité amont de la vis comprise entre 0 % et 33 % et préférentiellement comprise entre 8 % et
20 25 %.

Les alcools polyvinyliques utilisés dans le procédé selon l'invention sont généralement préparés de manière connue, par saponification, préférentiellement par hydrolyse
25 d'esters polyvinyliques, préférentiellement d'acétate de polyvinyle, ces alcools polyvinyliques ayant un poids moléculaire compris entre 10 000 et 200 000 et un degré d'hydrolyse compris entre 50 % et 100 %, préférentiellement compris entre 73 % et 99,5 %.

30

L'agent plastifiant mis en œuvre selon l'invention doit être compatible avec l'alcool polyvinylique mis en œuvre. Cet agent plastifiant peut être choisi dans le groupe constitué par les polyols aliphatiques et leurs dérivés,
35 en particulier l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le

triéthylèneglycol et les polyéthylèneglycols de poids moléculaires relativement faible, les polyoxyéthylèneglycols, le triméthylèneglycol, le propylèneglycol, le néopentylglycol, les propanediols, les butanediols, les pentanediols, le propanetriol ou glycérol ou glycérine, le triméthylolpropane, les hexanetriols, le pentaerythritol, le sorbitol et leurs dérivés pris seuls ou en mélange.

10 La concentration en agent plastifiant introduit dans la composition selon l'invention est d'au plus 90 % en poids par rapport au poids total de la composition, c'est à dire par rapport au poids total du mélange comprenant l'alcool polyvinylique, l'agent plastifiant et tous les éventuels
15 autres agents connus entrant dans de telles compositions, et en particulier les charges minérales ou organiques. Cette concentration en agent plastifiant est comprise entre 90 % et 50 % en poids du mélange quand la composition est destinée à la production d'un gel, et
20 comprise entre 1 % et au plus 50 % en poids, préférentiellement comprise entre 15 % et 45 % en poids du mélange quand la composition est destinée à la production de granulés.

25 Selon l'invention, il est également possible d'introduire, dans la composition à base d'alcool polyvinylique, un agent dispersant compatible avec les alcools polyvinyliques mis en œuvre qui favorise la diffusion du plastifiant dans les cristaux d'alcool polyvinylique et
30 qui, dès lors, a propension à diminuer les temps d'absorption complète dudit plastifiant au cœur des cristaux d'alcool polyvinylique. Un tel agent dispersant qu'il est souhaitable d'utiliser peut être choisi parmi ceux compatibles avec les alcools polyvinyliques et plus

particulièrement, par exemple, parmi les mono ou diesters de glycérol et d'acide gras préférentiellement en C₆ à C₁₈.

La concentration en cet agent dispersant est généralement comprise entre 0,05 partie en poids à 1 partie en poids et préférentiellement de 0,1 partie à 0,5 partie en poids du mélange constitué par l'alcool polyvinylique et le plastifiant.

10 Selon l'invention, il est aussi possible d'introduire dans la composition à base d'alcool polyvinylique, d'autres agents bien connus de l'état de la technique. Ces divers agents peuvent être, par exemple, des stabilisants thermiques ou photochimiques, des antioxydants, des
15 lubrifiants, des antistatiques, des ignifugeants, des colorants, des arômes, des parfums ou autres encore qui peuvent être introduits selon les quantités bien connues de l'homme de l'art.

20 Certaines charges telles que des matières pulvérulentes minérales ou organiques peuvent être également introduites dans la composition créée selon l'invention, y compris les nanocharges.

25 Les matières pulvérulentes minérales concernées peuvent être choisies parmi des sels et/ou des oxydes minéraux ayant subi ou non un traitement de surface, tels que les carbonates de calcium, de magnésium, de zinc, la dolomie, la chaux, la magnésie, le trihydroxyde d'aluminium,
30 l'alumine, des argiles et autres silico-alumineux, préférentiellement le talc, le kaolin, le mica, la bentonite, la wollastonite ou encore des matières minérales pulvérulentes synthétiques telles que les billes de verre, les nanocharges.

Les matières pulvérulentes organiques d'origine naturelle ou synthétique peuvent aussi être introduites, telles que par exemple les polymères naturels biodégradables, en particulier les glucides tels que des polysaccharides et, 5 parmi eux, l'amidon, la cellulose sous forme de poudre de bois et/ou de fibres de cellulose, le noir de carbone, les poudres de polymères synthétiques, en particulier les poudres de polymères thermodurs.

10 Toutes ces matières pulvérulentes d'origine minérale ou organique peuvent être mises en œuvre seules ou en combinaison.

Les dimensions de ces matières pulvérulentes minérales ou 15 organiques sont généralement comprises entre 0,01 et 300 μm et préférentiellement entre 0,1 et 100 μm . Dans le cas particulier des nanocharges, leur plus grande dimension est comprise entre 100 nanomètres et 200 nanomètres.

20

Les matières pulvérulentes minérales ou organiques peuvent être introduites dans les compositions selon l'invention à raison de 0,01 % à 70 % en poids par rapport au poids total de la composition et préférentiellement à raison de 25 5 % à 30 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Selon l'invention, et comme cela a été précédemment évoqué, dans la zone d'alimentation qui correspond à 30 l'introduction de l'alcool polyvinylique et de l'agent plastifiant, est assurée la mise en température du mélange physique formé par ces composants, cette température étant toujours inférieure au point de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés, de telle sorte que ne 35 se produise pas un début de fusion dans cette zone : la

- 27 -

température du mélange physique des constituants précités doit être inférieure d'au moins 10°C et préférentiellement d'au moins 20°C à la température de fusion desdits cristaux plastifiés à coeur.

5

Dans le cas où cette zone d'alimentation est incluse dans un malaxeur continu de type extrudeuse, cette zone d'alimentation a une longueur comprise entre 8 % et 25 % et préférentiellement entre 16 % et 21 % de la longueur
10 totale de la vis de l'extrudeuse.

Comme précédemment dit selon l'invention, dans la zone d'absorption totale de l'agent plastifiant par les cristaux d'alcool polyvinylique chauds, la température du
15 mélange constitué par l'alcool polyvinylique et le plastifiant en cours d'absorption totale doit être inférieure à la température de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés d'au moins 10°C et préférentiellement d'au moins 20°C pour que ladite
20 absorption se fasse complètement à cœur des cristaux et sans qu'il y ait amorce de fusion desdits cristaux.

Selon l'invention, dans la zone de fusion du mélange constitué par les cristaux d'alcool polyvinylique
25 imprégnés à cœur de l'agent plastifiant, la température à laquelle est porté le mélange est choisie dans un intervalle autour de la température de fusion dudit polymère seul pour assurer la fusion de quasiment tous les cristaux d'alcool polyvinylique imprégnés dudit
30 plastifiant et préférentiellement légèrement supérieure à ladite température de fusion de l'alcool polyvinylique.

La température dudit mélange dans cette zone de fusion est généralement choisie dans un intervalle de plus ou moins
35 environ 30°C par rapport à la température de fusion de

-28-

l'alcool polyvinylique seul et préférentiellement de plus ou moins environ 15°C, dont le centre est la température de fusion dudit alcool polyvinylique seul.

- 5 La vitesse de montée en température du mélange dans la zone de fusion est choisie de telle sorte que la fusion des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé à cœur le plastifiant soit rapide et complète, c'est à dire franche et homogène. L'énergie thermique apportée pour
10 cette fusion est pour partie d'origine mécanique, c'est à dire est pour partie fournie par un effet mécanique de cisaillement. Pour ce faire, la zone de fusion est pourvue de moyens de chauffage et de régulation thermique de telle sorte que la fusion des cristaux d'alcool polyvinylique
15 plastifiés se fasse sans choc thermique et à la température choisie pour ladite fusion.

Pour ce faire, ladite zone de fusion est la plus courte possible et sa longueur est comprise entre 10 % et 25 % et
20 préférentiellement comprise entre 15 % et 21 % de la longueur totale de la vis.

Selon l'invention, à la sortie de la zone de fusion, le mélange fondu d'alcool polyvinylique et du plastifiant est
25 soumis, dans une zone appropriée, à un refroidissement rapide par abaissement de sa température à un niveau de température compris entre la température de fusion de l'alcool polyvinylique plastifié à cœur et la température de fusion de l'alcool polyvinylique seul, c'est à dire non
30 plastifié. Ce niveau de température est toujours inférieur au point de fusion de l'alcool polyvinylique seul mais très légèrement supérieur au point de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés pour éviter et maîtriser le risque de dégradation du mélange par la poursuite d'une
35 évolution thermique ascendante : le niveau de température

est généralement supérieur d'au moins 3°C et préférentiellement d'au moins 5°C à la température de fusion de l'alcool polyvinylique plastifié.

- 5 Dans cette même zone de refroidissement, est produit également le dégazage sous vide du mélange fondu et en cours de refroidissement, de telle sorte que soient éliminés dudit mélange fondu tous les composés rendus volatiles lors du chauffage dudit mélange au cours des
10 opérations de malaxage et fusion.

La zone de refroidissement et de dégazage a une longueur comprise préférentiellement entre 12 % et 21 % de la longueur totale de la vis.

15

- Enfin, le mélange a base d'alcool polyvinylique et de plastifiant, fondu, refroidi et dégazé, est simultanément soumis dans une zone adéquate à une compression et à un refroidissement plus poussé afin de placer ledit mélange à
20 un niveau de viscosité propre à son extrusion et produire un extrudat par extrusion destiné à être utilisé par la suite dans la production d'articles selon les méthodes développées en plasturgie.

- 25 Pour permettre la production plus aisée encore d'une composition à base d'alcool polyvinylique exempte de dégradation, il est possible, selon l'invention, que le mélange-malaxage, l'absorption, la fusion, le refroidissement et l'extrusion de ladite composition se
30 fasse sous atmosphère contrôlée, préférentiellement exempte d'oxygène libre, telle que par exemple sous un courant d'azote.

- Selon l'invention, également le procédé de production par
35 malaxage - fusion - extrusion au moyen d'un malaxeur de

type extrudeuse d'une composition thermoplastique à base d'au moins un alcool polyvinylique exempte d'infondus et de dégradation physico-chimique dudit alcool polyvinylique se manifestant dès lors par un jaunissement, comprenant
5 également au moins un agent plastifiant dudit alcool polyvinylique, procédé qui comporte des zones d'actions consistant en :

- 10 - l'introduction de(s) l'alcool(s) polyvinylique(s) cristallin(s) et de(s) l'agent(s) plastifiant(s), pour y être mélangés sous agitation, le mélange étant porté à une température inférieure à la température de fusion dudit mélange,
- 15 - la fusion sous une température appropriée dans une zone de fusion du mélange chaud provenant de la zone d'alimentation et de mélange sous agitation,
- 20 - le dégazage du mélange fondu provenant de la zone de fusion dans une zone de dégazage pour en éliminer tous les composés volatiles résultant de la fusion du mélange,
- 25 - la compression dans une zone de compression du mélange fondu dégazé et son extrusion à une température appropriée,

se caractérise en ce que, entre la zone d'introduction de l'alcool polyvinylique et de fusion de la composition
30 résultant du mélange des composants, on crée :

- une zone d'introduction de l'agent plastifiant de l'alcool polyvinylique située à une distance

- 31 -

comprise entre 12 % et 21 % de l'extrémité amont dudit malaxeur et,

- une zone d'absorption totale de l'agent plastifiant par les cristaux d'alcool polyvinylique et à cœur de ses cristaux, l'absorption se faisant sous une action mécanique douce de brassage et sous une température faible et contrôlée telle que la fusion des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé à cœur l'agent plastifiant ne se produise pas.

Ainsi et selon l'invention, il apparaît que le procédé créé se distingue des procédés de l'état de la technique en ce qu'il comporte parmi les zones constitutives d'un malaxeur de type extrudeuse, cinq zones principales d'actions successives qui consistent :

- dans une première zone principale, dite zone d'alimentation, à introduire le composant polymère par la trémie d'alimentation, puis à y soumettre simultanément le composant polymère à un malaxage doux sous faible action de cisaillement, à un entraînement mécanique dans l'axe du malaxeur et à un échauffement à une température classique dans une zone d'alimentation et éventuellement à injecter dans ladite première zone tout ou partie de l'agent plastifiant de l'alcool polyvinylique,
- dans une deuxième zone principale, dite par la suite zone d'absorption, et si l'injection n'a pas été réalisée dans la première zone, à injecter dans la masse chaude mais non fondue des cristaux du polymère, le plastifiant qui joue un rôle lubrifiant de la vis du malaxeur tout en poursuivant simultanément les actions de malaxage

doux, d'entraînement mécanique du mélange et de maintien en température du mélange jusqu'à ce que les cristaux chauds mais non fondus d'alcool polyvinylique aient absorbé la totalité de l'agent plastifiant, cette absorption totale se faisant au cœur desdits cristaux chauds, non fondus, qui se dilatent et se ramollissent sous l'effet combiné du plastifiant et de la température du milieu ayant la plus faible valeur possible de telle sorte que cette température soit toujours inférieure à la température de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés ;

- dans une troisième zone principale, à provoquer la fusion complète et rapide des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé la totalité du plastifiant en les portant brièvement à une température maîtrisée proche par excès ou défaut de la température de fusion dudit polymère seul pour que la fusion soit homogène et non dégradante ;

- dans une quatrième zone principale, à abaisser rapidement la température du mélange fondu à un niveau très légèrement supérieur au point de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé à cœur l'agent plastifiant pour maîtriser le risque de dégradation thermique et à dégazer le mélange fondu et refroidi pour en éliminer tous les composés volatiles ;

- dans une cinquième zone principale, à compresser le mélange fondu et dégazé, tout en poursuivant le refroidissement pour empêcher toute dégradation du mélange fondu pour qu'il reste à un niveau de température toujours très légèrement supérieur au

- 33 -

point de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés à cœur et placer ledit mélange fondu et dégazé à un niveau de viscosité nécessaire à son extrusion.

5

Selon une variante de l'invention, l'injection de l'agent plastifiant peut se faire pour partie dans la première zone principale d'alimentation et pour l'autre partie, dans la deuxième zone principale d'absorption de telle sorte que la totalité de l'agent plastifiant soit introduit dans le malaxeur de type extrudeuse à une distance de son extrémité amont comprise entre 0 % et 33 % et préférentiellement entre 8 % et 25 % de la longueur de la vis.

15

Le malaxeur de type extrudeuse utilisé pour la production selon l'invention d'une composition thermoplastique à base d'alcool polyvinylique sous forme de produits d'extrusion, peut être de type, par exemple, MARIS, CLEXTRAL, WERNER-PFLEIDERER, à double vis, corotative ou contrarotative, dont le fourreau est divisé en zones possédant chacune un système de chauffage et un système de refroidissement pour maîtriser correctement la température du mélange dans chaque zone.

25

Le malaxeur de type extrudeuse est également équipé de plusieurs entrées de matériaux solides ou liquides qui concernent l'alcool polyvinylique, l'agent plastifiant, éventuellement des charges minérales et autres agents connus qui peuvent être également introduits.

30

La vitesse de rotation des vis du malaxeur est préférentiellement comprise entre 100 et 600 tours par minute, c'est à dire que cette vitesse de rotation est plutôt faible, de telle sorte que le taux de cisaillement

35

- 34 -

appliqué au mélange d'alcool polyvinylique et de plastifiant soit le plus faible possible pour limiter l'échauffement mécanique dudit mélange et que le temps de séjour dudit mélange y soit suffisant pour que
5 l'absorption totale de l'agent plastifiant par l'alcool polyvinylique se fasse totalement à cœur des cristaux dudit alcool polyvinylique.

La composition selon l'invention à base d'alcool
10 polyvinylique peut être extrudée sous forme de produits d'extrusion refroidis, le refroidissement pouvant s'effectuer :

- par l'intermédiaire d'un fluide gazeux qui peut
15 être de l'air,

- ou par un fluide liquide, non solvant de l'alcool polyvinylique, un tel fluide de refroidissement pouvant être une solution aqueuse saline saturée.

20

Par le procédé selon l'invention il est possible de produire, de façon reproductible des gels ou des granulés d'alcool polyvinylique homogènes et exempts de dégradation, destinés à être mis en œuvre par fusion-
25 extrusion selon les techniques de la plasturgie dans la production d'articles tels que par exemple des films respirables ou non pour les domaines de l'alimentation, du médical, du paramédical ou encore d'autres articles tels que flacons ou autres conteneurs. Tous ces articles
30 peuvent être, selon les nécessités de leurs applications et de leur élimination, au moins pour partie biodégradables, ou encore hydrosolubles dans l'eau froide ou l'eau chaude, selon l'alcool polyvinylique utilisé.

Exemple 1 : concerne l'invention

On a préparé, sous forme de granulés et selon le procédé
5 de l'invention, une composition thermoplastique à base
d'alcool polyvinylique comprenant également un agent
plastifiant au moyen d'une extrudeuse continue.

La formule de la composition est la suivante :

10

- alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de
88 % et un point de fusion de 188°C : 75 % en poids

15

- agent plastifiant : glycérine ou glycérol : 20 % en
poids

- agent antibloc : talc : 5 % en poids

20

L'extrudeuse mise en œuvre est une extrudeuse MARIS, bi-
vis, de type corotative de diamètre $D = 40\text{mm}$ et de
longueur $44D$, dont la vitesse de rotation est de 150 t/mn.

25

Le fourreau de ladite extrudeuse est divisé en 11 zones
comprenant parmi elles les 5 zones principales d'action
définies dans l'invention.

Chacune des zones possède un système de chauffage et un
système de refroidissement par circulation d'eau et un
système de régulation de la température.

30

Cette extrudeuse comporte :

- dans la première zone, une entrée de l'alcool
polyvinylique,

- 36 -

- dans la deuxième zone, un injecteur de l'agent plastifiant,
- 5 - dans les zones 4 et 6, deux entrées latérales possibles pour l'introduction de charges minérales,
- dans les zones 5 et 7, deux entrées possibles pour d'autres agents liquides,
- 10 - dans la zone 9, une sortie de dégazage sous vide,
- une filière à trous, montée en bout de vis, permettant une extrusion sous forme de joncs qui sont refroidis et découpés en granulés.

15

Les cinq zones principales d'actions définies dans le cadre de l'invention, dans lesquelles les températures indiquées sont celles contrôlées en fourreau d'extrudeuse, sont les suivantes :

20

- La zone principale d'alimentation recouvre les trois premières zones du fourreau : la longueur en est de 10D. L'alcool polyvinylique y est introduit en tête et l'agent plastifiant y est injecté à une distance de 6D.
- 25 Le mélange y est comprimé et monté en température de 100°C (zone 1) jusqu'à 130°C (zone 3), c'est à dire à une température maximale inférieure de 50°C à celle de la température de fusion des cristaux de l'alcool polyvinylique plastifié.

30

- La zone principale d'absorption selon l'invention recouvre en tout ou partie les zones 3 à 5 du fourreau, la longueur en est de 10D. Elle constitue la zone principale la plus importante du procédé selon

l'invention car elle a pour but de faire absorber totalement l'agent plastifiant par les cristaux d'alcool polyvinylique.

5 Cette zone d'absorption est équipée d'éléments mécaniques de brassage qui favorisent le mélange des phases solide et liquide, sans cisaillement excessif, de telle sorte que l'absorption de l'agent plastifiant par l'alcool polyvinylique à cœur des cristaux se fait sans amorce de fusion du mélange ni dégradation. Dès
10 lors, cette zone d'absorption où se produit une action de mélange des composants par séparation et croisement de flux de matière, ne reçoit aucun excès d'énergie mécanique et, de ce fait, contrôle bien la température de la masse résultant du mélange.

15 Cette température est d'environ de 140°C à l'extrémité amont et de 150°C à l'extrémité aval de la zone d'absorption. La température du mélange formé par l'alcool polyvinylique et le plastifiant est inférieure à la température de fusion dudit alcool polyvinylique
20 de 38°C.

- La zone principale de fusion recouvre les zones 6 et 7 du fourreau. Sa longueur en est de 8D. Dans cette zone de fusion la montée en température y est rapide d'une
25 extrémité (180°C) à l'autre (190°C) puisque à l'entrée de la zone principale de fusion, la température du mélange est proche d'environ 150°C. Dès lors, la fusion du mélange dans cette zone est rapide, complète, sans dégradation de l'alcool polyvinylique, dans cette zone
30 relativement courte, bien que soient utilisés dans cette zone des éléments mécaniques simultanément de cisaillement et de transport, cette double fonction permet d'homogénéiser l'énergie thermique développée et d'effacer les zones de surchauffe qui, dans l'état de

la technique, provoquent la dégradation de l'alcool polyvinylique.

- 5 • La zone principale de refroidissement rapide et de dégazage recouvre les zones 8 et 9 du fourreau. La longueur en est de 8D. Dans cette zone de refroidissement rapide et de dégazage, la température du mélange fondu diminue de l'extrémité amont (190°C sur fourreau) à son extrémité avale (150°C sur
10 fourreau) de façon à maintenir le mélange fondu à un niveau de température très proche de sa température de fusion). Dans cette même zone principale est effectué le dégazage sous vide du mélange fondu afin d'en éliminer les vapeurs de l'agent plastifiant et les
15 vapeurs d'eau, résultant de l'eau absorbée et/ou de constitution par les cristaux d'alcool polyvinylique et libérée lors du chauffage et de la fusion de la matière.

- 20 • La zone principale de compression et d'extrusion recouvre les zones 10 et 11 du fourreau : la longueur de cette zone est de 8D. Dans cette zone, le mélange à l'état fondu et déjà refroidi est encore soumis à un refroidissement supplémentaire pour lui donner la bonne
25 fluidité avant le passage en filière. Le mélange à l'état fondu y est soumis à une compression pour éliminer les dernières fractions gazeuses, l'homogénéiser et limiter le risque de dégradation de l'alcool polyvinylique par choc thermique. Dans cette
30 zone la température du fourreau est abaissée de 150°C (à l'entrée) à 130°C, de telle sorte que la température du mélange fondu avant son extrusion soit abaissée à environ 175°C pour assurer son extrusion. Ainsi, le profil de température de la vis est de :

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Température de fourreau	100	130	130	140	150	180	190	190	150	130	130

La température de la filière au moment de l'extrusion est de 160 °C. A la sortie de la filière, les joncs formés sont refroidis par passage dans un milieu aqueux salin maintenu à une température appropriée. Les joncs refroidis sont coupés en formant les granulés. Les caractéristiques de fonctionnement de l'extrudeuse sont :

- * puissance moteur : 38 Kw
- * ampérage : 54 A
- * débit : 35 Kg / H

La composition préparée et transformée en granulés selon le procédé de l'invention :

- offre une couleur translucide opalescente équivalente à celle des cristaux d'alcool polyvinylique et ayant une valeur de b* égale à 5,2
- révèle, par observation de bandes extrudées une quasi absence d'infondus.

Exemple 2 : concerne l'invention

On a préparé, sous forme de granulés et selon le procédé de l'invention, une composition thermoplastique à base d'alcool polyvinylique comprenant également un agent plastifiant au moyen d'une extrudeuse continue.

La formule de la composition est la suivante :

- alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 98 % et un point de fusion de 210°C : 80 % en poids
- agent plastifiant : glycérine ou glycérol : 15 % en poids
- agent antibloc : talc : 5 % en poids.

L'extrudeuse mise en œuvre est la même que celle de l'exemple 1, c'est à dire est une extrudeuse MARIS, bi-vis, de type corotative de diamètre $D = 40\text{mm}$ et de longueur $44D$, dont la vitesse de rotation est de 150 t/mn.

Le fourreau de ladite extrudeuse est divisé en 11 zones comprenant parmi elles les 5 zones principales d'action définies dans l'invention, dont en particulier la zone principale d'absorption qui assure l'absorption de l'agent plastifiant séparé par les cristaux d'alcool polyvinylique jusqu'à cœur desdits cristaux.

Chacune des zones possède un système de chauffage et un système de refroidissement par circulation d'eau et un système de régulation de la température.

Le profil de vis est également le même que celui de l'exemple 1.

Le profil de température dans chaque zone de l'extrudeuse est de :

30

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Température de fourreau	60	140	150	160	180	190	210	210	180	170	170

- 41 -

A la sortie de la filière, les joncs formés sont refroidis par passage dans un milieu aqueux salin maintenu à une température appropriée. Les joncs refroidis sont coupés en formant les granulés. Les caractéristiques de
5 fonctionnement de l'extrudeuse sont :

* puissance moteur : 38 Kw

* ampérage : 60 A

* débit : 36 Kg / H

10

La composition préparée et transformée en granulés selon le procédé de l'invention :

15 - offre une couleur translucide opalescente équivalente à celle des cristaux d'alcool polyvinylique et ayant une valeur de b^* égale à 9,0

- révèle par observation de bandes extrudées une quasi absence d'infondus.

20

Exemple 3 : concerne l'invention

On a préparé, sous forme de granulés et selon le procédé de l'invention, une composition thermoplastique à base
25 d'alcool polyvinylique comprenant également un agent plastifiant au moyen d'une extrudeuse continue.

La formule de la composition est la suivante :

30

- alcool polyvinylique :

* ayant un taux d'hydrolyse de 98 % et un point de fusion de 210°C : 35 % en poids

* ayant un taux d'hydrolyse de 88 % et un point de fusion de 188°C : 20 % en poids

* ayant un taux d'hydrolyse de 92 % et un point de fusion de 202°C : 20 % en poids

5 - agent plastifiant : glycérine ou glycérol : 20 % en poids

- agent antibloc : talc : 5 % en poids.

10 L'extrudeuse mise en œuvre est la même que celle de l'exemple 1, c'est à dire est une extrudeuse MARIS, bi-vis, de type corotative de diamètre D = 40mm et de longueur 44D, dont la vitesse de rotation est de 180 t/mn.

15 Le fourreau de ladite extrudeuse est divisé en 11 zones comprenant parmi elles les 5 zones principales d'action définies dans l'invention, dont en particulier la zone principale d'absorption qui assure l'absorption de l'agent plastifiant séparé par les cristaux d'alcool polyvinylique jusqu'à cœur desdits cristaux.

20

Chacune des zones possède un système de chauffage et un système de refroidissement par circulation d'eau et un système de régulation de la température.

25 Le profil de vis est également le même que celui de l'exemple 1.

Le profil de température dans chaque zone de l'extrudeuse est de :

30

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Température de fourreau	100	180	180	190	200	210	240	240	190	170	170

A la sortie de la filière, les joncs formés sont refroidis par passage dans un milieu aqueux salin maintenu à une température appropriée. Les joncs refroidis sont coupés en formant les granulés. Les caractéristiques de
5 fonctionnement de l'extrudeuse sont :

* puissance moteur : 38 Kw

* ampérage : 54 A

* débit : 40 Kg / H

10

La composition préparée et transformée en granulés selon le procédé de l'invention :

15 - offre une couleur translucide opalescente équivalente à celle des cristaux d'alcool polyvinylique et ayant une valeur de b^* égale à 9,6

- révèle par observation de bandes extrudées une quasi absence d'infondus.

20

Exemple 4 : concerne l'état de la technique

La composition thermoplastique de l'exemple 1 à base d'alcool polyvinylique, comprenant aussi un agent
25 plastifiant, a été préparée sous forme de granulés au moyen de l'extrudeuse MARIS décrite dans ledit exemple 1.

Toutefois, l'extrudeuse MARIS mise en œuvre dans le présent exemple est démunie de la zone principale
30 d'absorption, objet de l'invention.

Par ailleurs, pour être conforme à l'état de la technique, le profil de vis utilisé dans le présent exemple est tel qu'il combine cisaillement et chaleur imposés au mélange
35 formé des composants car pour obtenir des granulés sans

- 44 -

infondus, le taux de cisaillement doit être important pour casser, chauffer et disperser les cristaux d'alcool polyvinylique.

- 5 De même, alors que les divers composants sont introduits dans l'extrudeuse comme dans l'exemple 1, le profil de température de la vis en est différent car la fusion du mélange formé de l'alcool polyvinylique et de l'agent plastifiant qui n'est pas, dans le cas présent, absorbé à cœur des cristaux dudit alcool, est rapidement conduite et
10 totalement réalisée à l'extrémité aval de la zone 3 du fourreau.

Le profil de température dans chaque zone de l'extrudeuse
15 est de :

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Température de fourreau	80	140	200	190	150	150	140	140	170	170	170

La température de la filière au moment de l'extrusion est de 160°C.

20

Les conditions de refroidissement des joncs extrudés et de granulation sont inchangées.

Les caractéristiques de fonctionnement de l'extrudeuse
25 selon l'état de la technique sont :

- * puissance moteur : 38 Kw
- * ampérage : 60 A
- * débit : 30 Kg / H

30

Les granulés obtenus offrent une couleur relativement jaunâtre par rapport à la couleur opalescente des cristaux

d'alcool polyvinylique. Une observation au microscope montre la présence d'un certain nombre d'infondus ($b^* = 11,5$).

Revendications

1. Procédé de production par malaxage - fusion -
extrusion d'une composition thermoplastique à base
5 d'au moins un alcool polyvinylique, exempte d'infondus
et de dégradation physico-chimique dudit alcool
polyvinylique se manifestant par un jaunissement,
composition comprenant également au moins un agent
plastifiant dudit alcool polyvinylique et
10 éventuellement d'autres agents, procédé qui comporte
des zones d'actions consistant en :
- l'introduction de(s) l'alcool(s) polyvinylique(s)
cristallin(s) et de(s) l'agent(s) plastifiant(s),
15 en une zone d'alimentation pour y être mélangés
sous agitation et portés à une température
inférieure à la température de fusion dudit
mélange,
 - la fusion sous une température appropriée dans une
20 zone de fusion du mélange chaud provenant de la
zone d'alimentation et de mélange sous agitation,
 - le dégazage du mélange fondu provenant de la zone
de fusion dans une zone de dégazage pour en
25 éliminer tous les composés volatiles résultant de
la fusion du mélange,
 - la compression dans une zone de compression du
30 mélange fondu dégazé et son extrusion à une
température appropriée,
- caractérisé en ce que, entre la zone d'introduction et
de mélange des composants et la zone de fusion du
35 mélange des composants, on crée une zone d'absorption

totale de l'agent plastifiant par les cristaux d'alcool polyvinylique jusqu'au cœur de ses cristaux, l'absorption se faisant sous une action mécanique douce de brassage et sous une température faible et contrôlée telle que la fusion des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé à cœur l'agent plastifiant ne se produise pas.

2. Procédé de production par malaxage-fusion-extrusion au moyen d'un malaxeur de type extrudeuse d'une composition thermoplastique à base d'au moins un alcool polyvinylique, exempte d'infondus et de dégradation physico-chimique dudit alcool polyvinylique se manifestant dès lors par un jaunissement, comprenant également au moins un agent plastifiant dudit alcool polyvinylique, procédé qui comporte des zones d'actions consistant en :

- l'introduction de(s) l'alcool(s) polyvinylique(s) cristallin(s) et de(s) l'agent(s) plastifiant(s), pour y être mélangés sous agitation et portés à une température inférieure à la température de fusion dudit mélange,

- la fusion sous une température appropriée dans une zone de fusion du mélange chaud provenant de la zone d'alimentation et de mélange sous agitation,

- le dégazage du mélange fondu provenant de la zone de fusion dans une zone de dégazage pour en éliminer tous les composés volatiles résultant de la fusion du mélange,

- 48 -

- la compression dans une zone de compression du mélange fondu dégazé et son extrusion à une température appropriée,

5 caractérisé en ce que, entre la zone d'introduction de l'alcool polyvinylique et de fusion de la composition résultant du mélange des composants, on crée :

10 • une zone d'introduction de l'agent plastifiant de l'alcool polyvinylique située à une distance comprise entre 12 % et 21 % de l'extrémité amont dudit malaxeur et,

15 • une zone d'absorption totale de l'agent plastifiant par l'alcool polyvinylique à l'état cristallin et à cœur de ses cristaux, l'absorption se faisant sous une action mécanique douce de brassage et sous une température faible et contrôlée telle que la
20 fusion des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé à cœur l'agent plastifiant ne se produise pas.

25 3. Procédé de production par malaxage-fusion-extrusion d'une composition thermoplastique à base d'au moins un alcool polyvinylique, exempte d'infondus et de dégradation dudit alcool polyvinylique se manifestant par un jaunissement de ladite composition, comprenant également au moins un agent plastifiant dudit alcool
30 polyvinylique, qui comporte parmi les zones constitutives d'un malaxeur de type extrudeuse, cinq zones principales d'actions successives consistant :

35 - dans une première zone principale, dite zone d'alimentation, à introduire le composant polymère

- par la trémie d'alimentation, puis à y soumettre simultanément le composant polymère à un malaxage doux sous faible action de cisaillement, à un entraînement mécanique dans l'axe du malaxeur et à un échauffement à une température classique dans une zone d'alimentation et éventuellement à injecter dans ladite première zone tout ou partie de l'agent plastifiant de l'alcool polyvinylique,
- 10 - dans une deuxième zone principale, dite zone d'absorption, et si l'injection n'a pas été réalisée dans la première zone, à injecter dans la masse chaude mais non fondue des cristaux du polymère, le plastifiant tout en poursuivant simultanément les actions de malaxage doux, d'entraînement mécanique du mélange et de maintien en température du mélange jusqu'à ce que les cristaux chauds mais non fondus d'alcool polyvinylique aient absorbé la totalité de l'agent plastifiant, cette absorption totale se faisant au cœur desdits cristaux chauds et non fondus ;
- 25 - dans une troisième zone principale, à provoquer la fusion complète et rapide des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé la totalité du plastifiant en les portant brièvement à une température maîtrisée proche par excès ou défaut de la température de fusion dudit polymère seul pour que la fusion soit homogène et non dégradante ;
- 30 - dans une quatrième zone principale, à abaisser rapidement la température du mélange fondu à un niveau très légèrement supérieur au point de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé à cœur l'agent plastifiant pour maîtriser le risque
- 35

- 50 -

de dégradation thermique et à dégazer le mélange fondu et refroidi pour en éliminer tous les composés volatiles ;

- 5 - dans une cinquième zone principale, à compresser le mélange fondu et dégazé, tout en poursuivant le refroidissement pour empêcher toute dégradation du mélange fondu pour qu'il reste à un niveau de température toujours très légèrement supérieur au point de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés à cœur et placer ledit mélange fondu et dégazé au niveau de viscosité nécessaire à son extrusion.
- 10
- 15 4. Procédé selon les revendications 1, ou 2, ou 3, caractérisé en ce que la zone d'absorption totale de l'agent plastifiant à cœur des cristaux d'alcool polyvinylique est munie de moyens mécaniques qui favorisent le mélange intime des composants et le transfert du mélange, sans développer un phénomène de cisaillement à l'origine de chocs thermiques importants et à l'origine de la dégradation de l'alcool polyvinylique.
- 20
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la zone d'absorption totale de l'agent plastifiant à cœur des cristaux d'alcool polyvinylique est munie de moyens de chauffage et de régulation thermique de façon que la température du mélange formé de l'agent plastifiant et de l'alcool polyvinylique soit inférieure d'au moins 10 °C et préférentiellement d'au moins 20°C à la température de fusion de l'alcool polyvinylique.
- 30

6. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à 5, caractérisé en ce que la zone d'absorption totale de l'agent plastifiant au cœur des cristaux d'alcool polyvinylique est une chambre de prémélange indépendante du malaxeur de type extrudeuse.
7. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que, dans le cas où la zone d'absorption est incorporée dans un malaxeur de type extrudeuse, ladite zone a une longueur comprise entre 10 % et 70 % de la longueur totale de la vis de l'extrudeuse.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'origine de la zone d'absorption se situe à une distance comprise entre 8 % et 25 % de l'extrémité amont du malaxeur de type extrudeuse, par rapport à la longueur totale de la vis.
9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent plastifiant de l'alcool polyvinylique est introduit au sein de l'alcool polyvinylique après que ledit alcool ait été porté à une température inférieure d'au moins 10°C et préférentiellement d'au moins 20°C à la température de fusion des cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés à coeur.
10. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 7 à 8, caractérisé en ce que l'agent plastifiant de l'alcool polyvinylique est introduit dans l'alcool polyvinylique à une distance de l'extrémité amont de l'extrudeuse comprise entre 0 % et 33 % et préférentiellement comprise entre 8 % et 25 %, le pourcentage étant exprimé par rapport à la longueur de la vis.

11. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à 10, caractérisé en ce que les alcools polyvinyliques mis en œuvre ont un poids moléculaire compris entre 10 000 et 200 000.
12. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à 10, caractérisé en ce que les alcools polyvinyliques mis en œuvre ont un degré d'hydrolyse compris entre 50 % et 100 % et préférentiellement compris entre 73 % et 99,5 %.
13. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à 12, caractérisé en ce que l'agent plastifiant est choisi dans le groupe constitué par les polyols aliphatiques et leurs dérivés, en particulier l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol et les polyéthylèneglycols de poids moléculaire faible, les polyoxyéthylèneglycols, le triméthylèneglycol, le propylèneglycol, le néopentylglycol, les propanediols, les butanediols, les pentanediols, le propanetriol, le triméthylolpropane, les hexanetriols, le pentaerythritol, le sorbitol et leurs dérivés, pris seuls ou en mélange.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la concentration en agent plastifiant introduit dans la composition est d'au plus 90 % en poids par rapport au poids de la composition.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la concentration en agent plastifiant est comprise entre 90 % et 50 % en poids du mélange quand la composition est destinée à la production d'un gel.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la concentration en agent plastifiant est comprise entre 1 % et au plus 50 % en poids et
5 préférentiellement comprise entre 15 % et 45 % en poids du mélange quand la composition est destinée à la production de granulés.
17. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à
10 16, caractérisé en ce que on introduit un agent dispersant favorisant la dispersion de l'agent plastifiant dans l'alcool polyvinylique et choisi dans le groupe constitué par les mono ou diesters de glycérol et d'acide gras préférentiellement en C₆ à
15 C₁₈.
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la concentration en agent dispersant est comprise entre 0,05 partie en poids à 1 partie en poids et
20 préférentiellement de 0,1 partie à 0,5 partie en poids du mélange constitué par l'alcool polyvinylique et le plastifiant.
19. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à
25 18, caractérisé en ce que on introduit dans la composition à base d'alcool polyvinylique, d'autres agents choisis dans le groupe constitué par les stabilisants thermiques ou photochimiques, les antioxydants, les lubrifiants, les antistatiques, les
30 ignifugeants, des colorants, des arômes, des parfums, selon les quantités bien connues.
20. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à
35 18, caractérisé en ce que on introduit dans la composition à base d'alcool polyvinylique des matières

pulvérulentes minérales choisies parmi des sels et/ou des oxydes minéraux ayant subi ou non un traitement de surface, en particulier les carbonates de calcium, de magnésium, de zinc, la dolomie, la chaux, la magnésie, le trihydroxyde d'aluminium, l'alumine, des argiles et autres silico-alumineux, préférentiellement le talc, le kaolin, le mica, la bentonite, la wollastonite et des matières minérales pulvérulentes synthétiques en particulier les billes de verre, les nanocharges.

10

21. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à 18, caractérisé en ce que on introduit dans la composition à base d'alcool polyvinylique des matières pulvérulentes organiques appartenant au groupe constitué par les polymères naturels biodégradables, en particulier les glucides tels que les polysaccharides et plus particulièrement l'amidon, la cellulose sous forme de poudre et/ou de fibres, le noir de carbone, les poudres de polymères synthétiques, en particulier les poudres de polymères thermodurs.

15

20

...

22. Procédé selon les revendications 20 ou 21, caractérisé en ce que les matières pulvérulentes minérales ou organiques ont une dimension comprise entre 0,01 et 300 μm et préférentiellement comprise entre 0,1 et 100 μm et entre 100 et 200 nanomètres pour la plus grande dimension des nanocharges.

25

23. Procédé selon l'une au moins des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que les matières pulvérulentes minérales ou organiques sont introduites dans la composition à raison de 0,01 % à 70 % en poids et préférentiellement de 5 % à 30 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

35

24. Procédé selon l'une au moins des revendications 7 à 23, caractérisé en ce que, quand la zone d'alimentation est incluse dans un malaxeur de type extrudeuse, cette zone d'alimentation a une longueur comprise entre 8 % et 25 % et préférentiellement entre 16 % et 21 % de la longueur totale de la vis de l'extrudeuse.
25. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à 24, caractérisé en ce que la zone de fusion, dans le malaxeur de type extrudeuse, du mélange formé des cristaux d'alcool polyvinylique ayant absorbé à cœur l'agent plastifiant a une longueur comprise entre 10 % et 25 % et préférentiellement comprise entre 15 % et 21 % de la longueur totale de la vis.
26. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à 25, caractérisé en ce que la température dans la zone de fusion du malaxeur de type extrudeuse est comprise dans un intervalle de plus ou moins 30°C et préférentiellement de plus ou moins 15°C dont le centre est la température de fusion de l'alcool polyvinylique seul.
27. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à 26, caractérisé en ce que le mélange fondu provenant de la zone de fusion, passe dans une zone de refroidissement rapide et de dégazage sous vide, la température du mélange fondu étant abaissée à une température toujours inférieure à la température de fusion de l'alcool polyvinylique seul et portée à une température supérieure d'au moins 3°C et préférentiellement d'au moins 5°C à la température de

fusion des cristaux d'alcool polyvinylique plastifiés à cœur.

28. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce
5 que la zone de refroidissement et de dégazage du mélange fondu a une longueur comprise entre 12 % et 21 % de la longueur totale de la vis.
29. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à
10 28, caractérisé en ce que mélange, malaxage, absorption, fusion, refroidissement et extrusion de la composition se font sous atmosphère contrôlée d'azote.
30. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à
15 29, caractérisé en ce que l'agent plastifiant est introduit, pour une partie, dans la zone principale de mélange et, pour l'autre partie, dans la zone principale d'absorption.
- 20 31. Procédé selon l'une au moins des revendications 4 à 30, caractérisé en ce la vitesse de rotation des vis du malaxeur est préférentiellement comprise entre 100 et 600 tours par minute.
- 25 32. Compositions thermoplastiques à base d'alcool polyvinylique contenant au plus 90 % en poids d'agent(s) plastifiant(s) issu(s) du procédé selon les revendications 1 à 31.
- 30 33. Utilisation des compositions thermoplastiques à base d'alcool polyvinylique selon la revendication 32 à la réalisation de gels, de granulés ou d'articles réalisés à partir des granulés par les techniques de la plasturgie, selon la teneur en poids de(s)
35 l'agent(s) plastifiant(s).



2831478

RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 610688
FR 0113776

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 137 969 A (MARTEN F LENNART ET AL) 11 août 1992 (1992-08-11) * abrégé * * colonne 4, ligne 5 - ligne 35 * * colonne 5, ligne 12 - ligne 27 * * colonne 6, ligne 47 - ligne 54 * * colonne 8, ligne 7 - ligne 15 * * exemples 2,3 *	1-3,32, 33	B29B9/10 B29C47/36 B29C47/76 C08J3/18 C08K5/053 C08L29/04 B29B7/88
A	---	4-31	
D,A	US 3 607 812 A (HAYASHI TANIO ET AL) 21 septembre 1971 (1971-09-21) * revendications; exemples *	1-33	
A	US 6 080 346 A (JACK RAYMOND LESLIE) 27 juin 2000 (2000-06-27) * abrégé * * figures * * colonne 3, ligne 54 - ligne 58 * * colonne 6, ligne 19 - colonne 7, ligne 15 * * revendications 9,13-15,19 *	1-33	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	EP 0 537 683 A (AIR PROD & CHEM) 21 avril 1993 (1993-04-21) * abrégé *	1-33	B29C C08L C08K

Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juillet 2002		Jensen, K	
<div>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</div> <div><div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</div><div>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</div></div>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0113776 FA 610688**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10-07-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5137969	A	11-08-1992	AU	629679 B2	08-10-1992
			AU	6138590 A	01-08-1991
			CA	2024038 A1	02-03-1991
			DE	69020822 D1	17-08-1995
			DE	69020822 T2	30-11-1995
			EP	0415357 A2	06-03-1991
			JP	3100040 A	25-04-1991
			JP	7074275 B	09-08-1995
			JP	2521418 B2	07-08-1996
			JP	7196814 A	01-08-1995
			KR	9401714 B1	05-03-1994
			NZ	234921 A	25-02-1993
US 3607812	A	21-09-1971	DE	1816695 B	02-07-1970
			FR	1601594 A	31-08-1970
			GB	1187690 A	15-04-1970
US 6080346	A	27-06-2000	AT	177361 T	15-03-1999
			AU	686429 B2	05-02-1998
			AU	3184195 A	04-03-1996
			BR	9508516 A	23-12-1997
			CA	2194464 A1	15-02-1996
			CN	1154674 A , B	16-07-1997
			CZ	9700266 A3	15-10-1997
			DE	69508253 D1	15-04-1999
			DE	69508253 T2	08-07-1999
			DK	773864 T3	27-09-1999
			EP	0773864 A2	21-05-1997
			ES	2129214 T3	01-06-1999
			WO	9604121 A2	15-02-1996
			GB	2291831 A , B	07-02-1996
			GR	3030157 T3	31-08-1999
			JP	10503723 T	07-04-1998
			NZ	290885 A	26-06-1998
			SK	11297 A3	09-07-1997
EP 0537683	A	21-04-1993	US	5206278 A	27-04-1993
			AT	147092 T	15-01-1997
			CA	2080324 A1	19-04-1993
			DE	69216353 D1	13-02-1997
			DE	69216353 T2	15-05-1997
			EP	0537683 A1	21-04-1993
			JP	2728242 B2	18-03-1998
			JP	5239301 A	17-09-1993